

PCT/JP03/13240

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.10.03

RECEIVED  
04 DEC 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されており  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 5月 7日

出願番号 Application Number: 特願 2003-129274

[ST. 10/C]: [JP 2003-129274]

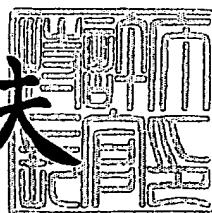
出願人 Applicant(s): 学校法人明治大学

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2003-3096422

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003-P01

【提出日】 平成15年 5月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 49/00

【発明の名称】 スピネル型フェリ磁性微粒子及びその生成方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1 学校法人明治  
大学内

【氏名】 山元 洋

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1 学校法人明治  
大学内

【氏名】 若村 夏樹

【特許出願人】

【識別番号】 801000027

【氏名又は名称】 学校法人明治大学

【代理人】

【識別番号】 100079164

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勇

【電話番号】 03-3862-6520

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013505

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109619

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スピネル型フェリ磁性微粒子及びその生成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_{x+y \cdot n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 < x + y \leq 0.5$  であることを特徴とするスピネル型フェリ磁性微粒子。

【請求項2】 組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_{x \cdot n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < x \leq 0.5$  であることを特徴とするスピネル型フェリ磁性微粒子。

【請求項3】 組成式  $(\text{CoO})_{0.5} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_{y \cdot n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < y \leq 0.5$  であることを特徴とするスピネル型フェリ磁性微粒子。

【請求項4】 前記nの値が、 $n = 2.5$ 、前記yの値が、 $y = 0.05$ 、であることを特徴とする請求項3記載のスピネル型フェリ磁性微粒子。

【請求項5】 組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_{x+y \cdot n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  なる組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法であって、

鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、前記x、yの値を、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 < x + y \leq 0.5$  に、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、

前記混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、

前記共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り

前記共沈を行う工程にて、 $pH$ 値を $12.7 \leq pH \leq 13.3$ に設定して共沈を行う、ことを特徴とするスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法。

【請求項6】 組成式 $(CoO)_{0.5-x}(NiO)_{0.5}(ZnO)_x \cdot n/2 (Fe_2O_3)$ なる組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法であって、

鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、前記 $x$ の値を、 $0 < x \leq 0.5$ に、 $Fe$ と $(Co + Ni + Zn)$ とのモル比である $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$ の値を、 $2.0 < n < 3.0$ になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、

前記混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、 $pH$ 値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、

前記共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り

前記共沈を行う工程にて、 $pH$ 値を $12.7 \leq pH \leq 13.3$ に設定して共沈を行う、ことを特徴とするスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法。

【請求項7】 組成式 $(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.5-y}(ZnO)_y \cdot n/2 (Fe_2O_3)$ なる組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法であって、

鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、前記 $y$ の値を、 $0 < y \leq 0.5$ に、 $Fe$ と $(Co + Ni + Zn)$ とのモル比である $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$ の値を、 $2.0 < n < 3.0$ になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、

前記混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、 $pH$ 値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、

前記共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り

前記共沈を行う工程にて、 $pH$ 値を $12.7 \leq pH \leq 13.3$ に設定して共沈を行う、ことを特徴とするスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法。

【請求項8】 前記共沈を行う工程にて、 $pH$ 値を $13.0 \leq pH \leq 13.3$ 。

3に設定して共沈を行う、ことを特徴とする請求項7記載のスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法。

【請求項9】 前記共沈を行う工程にて、pH値を、pH=13.3に設定して共沈を行う、ことを特徴とする請求項7記載のスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法。

【請求項10】 前記混合水溶液を調合する工程にて、前記yの値をy=0.05に、前記nの値をn=2.5になるよう、調合することを特徴とする請求項7, 8又は9記載のスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物磁性微粒子及びその生成方法にかかり、特に、Co-Ni-Zn系スピネル型フェリ磁性微粒子及びその生成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来から、データファイル用テープの記録媒体に使用される磁性材料として、鉄を含む複合酸化物であるスピネル型フェライトに関する研究が行われている。そして、スピネル型フェライトとして、種々の組成 (M, Fe) <sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe (II), Co, Ni, Mn, Al, Cu, Znなど) が考えられるが、その一例として、Coフェライトが挙げられる。このCoフェライトは、結晶磁気異方性定数の値が大きいために、より微細な微粒子になっても超常磁性粒子になりにくいので良好な磁気特性を保持できることから、高密度磁気記録材料としての応用が期待されている。

##### 【0003】

これまで、上記Coフェライトとしては、スピン・スプレー・フェライトめつき法を用いて、薄膜として作製される例が知られている。また、さらなる磁性材料の磁気特性の向上を図るべく、上記方法によりCo-Niフェライト薄膜の作製に関する研究が知られている（非特許文献1参照）。

##### 【0004】

そして、従来から行われて来たC<sub>o</sub>-N<sub>i</sub>系スピネルフェライトもフェリ磁性体であるが、バルク材、あるいは、薄膜のものであり、その保磁力は最高で239 [kA/m] (3000 [Oe]) 程度であるため、この磁性材料を用いた記録媒体のさらなる高記録密度化を図ることが困難である。すなわち、上記スピネルフェライトは、記録媒体としてのテープに使用されるが、その保磁力の向上を図ることができないため、これまで以上に記録媒体の性能の向上を図ることができないという問題が生じていた。

#### 【0005】

一方、記録媒体に塗布される磁性材料の微粒子化の検討も図られ、マグネットプラムバイト型フェライト (M型フェライト) として、例えばBaフェライトの研究も盛んに行われているが、平均粒子径が30 [nm] ~ 40 [nm] の磁性粉末を作製することができるものの、その保磁力は最高で239 [kA/m] (3000 [Oe]) 程度であって、依然として保磁力は低いものである。

#### 【0006】

すなわち、従来における磁性材料では、これまで以上の保磁力の向上を図ることができず、さらなる記録媒体の高記録密度化を図ることが困難であるという問題が生じていた。

#### 【0007】

そして、上記のような問題から、現在では、C<sub>o</sub>-N<sub>i</sub>系スピネル型フェライトの微粒子化に関する研究が行われている。その一例が、以下に示す非特許文献2に示されている。この非特許文献2では、従来のC<sub>o</sub>系スピネルフェライト微粒子の磁気特性、特に保磁力の向上を図るべく、C<sub>o</sub>の一部をN<sub>i</sub>で置換してC<sub>o</sub>とN<sub>i</sub>を共存させることにより、保磁力H<sub>cJ</sub>の高い磁性材料を提供している。特に、Fe/(C<sub>o</sub>+N<sub>i</sub>)の値を、ある範囲の値にすることにより、高保磁力の磁性材料を得ることができる。

#### 【0008】

##### 【非特許文献1】

張、他2名、「C<sub>o</sub>フェライト薄膜におけるN<sub>i</sub>の添加効果」、粉末及び粉末冶金、平成12年2月25日、第47巻、第2号、p. 171-174

## 【非特許文献2】

H. Yamamoto, Y. Nissato, "Magnetic Properties of Co-Ni Spinel Ferrite Fine Particles With High Coercivity Prepared by the Chemical Coprecipitation Method," IEEE Transaction on Magnetics, vol.38, No.5, pp3488-3492, SEPTEMBER 2002

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したCo-Ni系スピネル型フェライトでは、保磁力は増大するものの、飽和磁化や残留磁化は必ずしも高くはなかった。従って、データストレージ用記憶媒体に使用する上で、依然として磁気特性が不十分なものであった。

## 【0010】

また、微粒子中に超常磁性微粒子が約2%含まれている、という問題もあった。磁性材料を記録媒体に用いるためには、超常磁性体の存在が邪魔であり、これを取り除く作業が困難であるという問題が生じていた。

## 【0011】

## 【発明の目的】

本発明は、上記従来例の有する不都合を改善し、特に、高保磁力を維持しつつ、飽和磁化及び残留磁化の高い磁性材料を提供することをその目的とする。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明では、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 < x + y \leq 0.5$  である、という構成を探っている。

## 【0013】

また、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_{x+n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < x \leq 0.5$  で

ある、という構成を探っている。

#### 【0014】

さらには、組成式  $(\text{CoO})_{0.5} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_{y+n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Fe と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < y \leq 0.5$  である、という構成を探っている。

#### 【0015】

このような組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成することにより、飽和磁化、残留磁化の高い、磁気特性の優れた磁性材料を得ることができる。また、超常磁性微粒子の存在しない、記録媒体に用いることに良好な磁性材料を得ることができる。なお、好ましくは、 $n$  の値が、 $n = 2.5$ 、 $y$  の値が、 $y = 0.05$ 、であると、より優れた磁気特性を有する。

#### 【0016】

また、上述したスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法として、以下の方法が挙げられる。すなわち、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_{x+y+n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  なる組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法であって、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、 $x$ 、 $y$  の値を、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 < x+y \leq 0.5$  に、Fe と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH 値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、pH 値を  $12.7 \leq \text{pH} \leq 13.3$  に設定して共沈を行う、という構成を探っている。

#### 【0017】

また、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_{x+n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  なる組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法であって、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、 $x$  の値を、 $0 < x \leq 0.5$  に、Fe と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n =$

$Fe / (Co + Ni + Zn)$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、pH値を $12.7 \leq pH \leq 13.3$  に設定して共沈を行う、という構成を探っている。

#### 【0018】

さらには、組成式  $(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.5-y}(ZnO)_y \cdot n / 2 (Fe_2O_3)$  なる組成のスピネル型フェリ磁性微粒子を生成する方法であつて、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、 $y$  の値を、 $0 < y \leq 0.5$  に、Fe と  $(Co + Ni + Zn)$  とのモル比である  $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、pH値を $12.7 \leq pH \leq 13.3$  に設定して共沈を行う、という構成を探っている。

#### 【0019】

このとき、共沈を行う工程にて、pH値を $13.0 \leq pH \leq 13.3$  に設定して共沈を行う、こととすると望ましく、特に、pH値を、 $pH = 13.3$  に設定して共沈を行うと、なお望ましい。また、混合水溶液を調合する工程にて、 $y$  の値を  $y = 0.05$  に、 $n$  の値を  $n = 2.5$  になるよう、調合して、磁性材料を生成すると、さらなる磁気特性の向上を図ることができる。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

###### 〈第1の実施形態〉

以下、本発明の第1の実施形態について、図1乃至図10を参照して説明する。図1は、本発明であるCo-Ni-Zn系スピネル型フェリ微粒子の生成方法を示すフローチャートである。図2は、後述する各実施例で作製したスピネル型フェリ磁性微粒子の構造を示す一覧である。図3乃至図10は、各実施例で作製したスピネル型フェリ磁性微粒子の磁気特性を説明する図である。

## 【0021】

本実施形態におけるスピネル型フェリ磁性微粒子は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_y \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であって、特に、y の値が、 $0 < y \leq 0.5$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+})$  とのモル比である  $n = \text{Fe}^{3+} / (\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  である。換言すると、従来例における  $\text{Co-Ni}$  系スピネルフェライトの組成のうち、 $\text{Ni}(\text{NiO})$  の一部又は全部を  $\text{Zn}(\text{ZnO})$  で置換したものである。かかる組成にすることにより、超常磁性の含有がほぼ無くなり、飽和磁化あるいは残留磁化の値の向上を図ることができる。以下、かかるスピネル型フェリ磁性微粒子の生成方法について説明する。

## 【0022】

図1を参照して、本発明である微粒子の生成方法の概要を説明する。まず、原料である原料である水可溶性金属塩を純水に溶解する。具体的に、原料金属塩としては、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (塩化二鉄六水塩1)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (塩化コバルト六水塩2)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (塩化ニッケル六水塩3)、 $\text{ZnCl}_2$  (塩化亜鉛4) の試薬特級を用いる。また、共沈時にアルカリ水溶液を用いるが、 $\text{NaOH}$  (水酸化ナトリウム5) の試薬特級を用いる。なお、各原料あるいはアルカリ水溶液は、上記のものに限定されるものではない。

## 【0023】

そして、上記鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛を含む各水溶液を調合して、混合水溶液とする (ステップS1)。このとき、 $\text{ZnO}$  の置換量yを、 $0 < y \leq 0.5$  に、また、 $\text{Fe}$  と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう調整して、混合する。

## 【0024】

続いて、混合水溶液をよく攪拌しながら、当該混合水溶液にアルカリ水溶液5を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させる (ステップS2)。このとき、特に、pH値を $12.7 \leq \text{pH} \leq 13.3$  に設定して共沈を行う。

## 【0025】

続いて、沈殿物の生じた混合水溶液 (沈殿スラリー) を、 $100^{\circ}\text{C}$  で2時間加

熱して煮沸し（ステップS3）、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成する。そして、この黒色粒子を24時間毎に5回水洗いして（ステップS4）、2号ろ紙でろ過して回収する（ステップS5）。

### 【0026】

その後、ろ過物を恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し（ステップS6）、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末であるCo-Ni-Zn系スピネルフェライト微粒子を得る。

### 【0027】

そして、得られたフェライト粉末の磁気特性を測定すべく、ドクターブレードを用いて厚さ15μmのPETフィルム上に均一に塗布した直後に、0.8MA/mの磁界中で廃校させて乾燥し、磁気シートを作製する。なお、試料の磁気特性は振動試料磁力計（VSM）で測定し、粉末の結晶構造はX線回折装置（Fe K $\alpha$ 使用）から得られた回折図形により検討し、粉末の粒度は透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察する。磁気シート試料の磁気異方性定数については、トルク磁力計を用いて測定し、さらに、回転ヒステリシス損失（Wr/Ms）について検討する。

### 【0028】

以下の各実施例では、上述した組成にて、ZnOの置換量y、モル比n、共沈時のpH値、をそれぞれ変えてスピネル型フェリ微粒子粉を生成し、その磁気特性について測定した結果を示す。なお、それぞれの生成条件を図2に、磁気特性の測定結果を、図3乃至図10に示す。

### 【0029】

#### （実施例1）

まず、原料金属塩として、塩化二鉄六水塩、塩化コバルト六水塩、塩化ニッケル六水塩、塩化亜鉛を用い、これらそれぞれをガラスピーカー中で純水に溶解して、

(1-1) : 0.25 [mol/1] のFe<sup>3+</sup>水溶液を200 [ml] 、0.10 [mol/1] のCo<sup>2+</sup>水溶液を100 [ml] 、0.10 [mol/1] のNi<sup>2+</sup>水溶液を100 [ml] 、

(1-2) : 0. 25 [mol/1] のFe<sup>3+</sup>水溶液を200 [ml] 、 0. 10 [mol/1] のCo<sup>2+</sup>水溶液を100 [ml] 、 0. 10 [mol/1] のNi<sup>2+</sup>水溶液を90 [ml] 、 0. 10 [mol/1] のZn<sup>2+</sup>水溶液を10 [ml] 、

(1-3) : 0. 25 [mol/1] のFe<sup>3+</sup>水溶液を200 [ml] 、 0. 10 [mol/1] のCo<sup>2+</sup>水溶液を100 [ml] 、 0. 10 [mol/1] のNi<sup>2+</sup>水溶液を40 [ml] 、 0. 10 [mol/1] のZn<sup>2+</sup>水溶液を60 [ml] 、

をそれぞれ調整した。これら水溶液を用いて、pHメータと温度計を装備した容積が1リットルの耐熱性ビーカーに投入して、(1-1)、(1-2)、(1-3)共に、n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2. 5 の混合溶液400 [ml] を調合した。

#### 【0030】

その後、攪拌混合しながら、別に用意した濃度が3 [mol/1] の苛性ソーダ水溶液200乃至500 [ml] を投入して、金属塩混合水溶液から中和反応により、それれ600乃至900 [ml] の沈殿スラリーを生成した。このとき、pH=13. 0で共沈を行った。

#### 【0031】

次に、この沈殿スラリーを100℃の温度で120分間加熱して、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成した。この粒子は、デカンテーション法で24時間毎に5回水洗いを行った後、2号ろ紙でろ過して回収した。ろ過物は恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末を得た。

#### 【0032】

得られた黒色粉末は、組成式 (CoO)<sub>0.5</sub>(NiO)<sub>0.5-y</sub>(ZnO)<sub>y+n/2</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であって、

(1-1) : n = 2. 5, y = 0

(1-2) : n = 2. 5, y = 0. 05

(1-3) : n = 2. 5, y = 0. 3

である。

### 【0033】

そして、X線回折測定の結果、それぞれスピネル結晶の結晶構造であった。なお、図3に、上記(1-2)の条件にて生成した粒子のX線回折パターンを示す。また、その粒子形態は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、ほぼ立方形状である平均粒子径が約38[nm]の単分散微粒子であった。その様子を、図4の生成粒子の電子顕微鏡TEM写真の図に示す。

### 【0034】

また、それぞれの粒子について、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁気測定を行った結果、特に、(1-2)の条件( $n=2.5$ 、 $y=0.05$ )で良好な値を示し、飽和磁化 $\sigma_s$ が $62.0 \times 10^{-6}$ [Wb·m/kg]、残留磁化 $\sigma_r$ が $36.6 \times 10^{-6}$ [Wb·m/kg]、保磁力 $H_{cJ}$ が372[kA/m]の単相粒子であるスピネル型フェリ磁性部粒子であった。

### 【0035】

ここで、さらに、 $y$ の値を変化させて微粒子を作成し、磁気特性を測定した結果を図5に示す。すなわち、組成式 $(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.5-y}(ZnO)_y \cdot n/2 (Fe_2O_3)$ で、共沈時のpH=13.0、モル比 $n=Fe/(Co+Ni+Zn)$ の値を $n=2.5$ に固定して、ZnO置換量である $y$ の値を、 $0 \leq y \leq 0.5$ に変化させて粒子を生成し、これら粒子の飽和磁化、残留磁化、保磁力といった磁気特性を測定した。図5からわかるように、NiOに対するZnO置換量である $y$ の値の増加に応じて、飽和磁化 $\sigma_s$ 、残留磁化 $\sigma_r$ が増加するという効果が得られる。従って、出力が増すため、データストレージ用記録媒体として有効に利用することができる。

### 【0036】

なお、保磁力は減少するものの、従来より開発されているBaフェライト微粒子に比べ、1.6倍の値を有する(従来技術にて説明したように、Baフェライトの保磁力 $H_{cJ}$ は、239[kA/m])。また、実施例4にて後述するように、微粒子中に超常磁性微粒子の含有がほぼ見られず、記録媒体として使用する際に、超常磁性体を取り除く作業が不要となる。

## 【0037】

## (実施例2)

次に、実施例2では、モル比nの値を変化させて、磁性微粒子を生成した。まず、原料金属塩として、塩化二鉄六水塩、塩化コバルト六水塩、塩化ニッケル六水塩、塩化亜鉛を用い、これらそれぞれをガラスピーカー中で純水に溶解して、

(2-1) : 0.2 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-2) : 0.225 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-3) : 0.25 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-4) : 0.275 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-5) : 0.3 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

をそれぞれ調整した。これら水溶液を用いて、pHメータと温度計を装備した容積が1リットルの耐熱性ピーカーに投入して、(2-1) : n ( $= \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$ ) = 2.0、(2-2) : n ( $= \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$ ) = 2.25、(2-3) : n ( $= \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$ ) = 2.5、(2

—4) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2. 75, (2-5) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 3. 0 の混合溶液400 [ml] を調合した。  
。

### 【0038】

その後、攪拌混合しながら、別に用意した濃度が3 [mol/l] の苛性ソーダ水溶液200乃至500 [ml] を投入して、金属塩混合水溶液から中和反応により、それぞれ600乃至900 [ml] の沈殿スラリーを生成した。このとき、pH = 13. 0 で共沈を行った。

### 【0039】

次に、この沈殿スラリーを100℃の温度で120分間加熱して、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成した。この粒子は、デカンテーション法で24時間毎に5回水洗いを行った後、2号ろ紙でろ過して回収した。ろ過物は恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末を得た。

### 【0040】

得られた黒色粉末は、組成式  $(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.5-y}(ZnO)_{y+n/2}(Fe_2O_3)$  であって、  
(2-1) : n = 2. 0, y = 0. 05  
(2-2) : n = 2. 25, y = 0. 05  
(2-3) : n = 2. 5, y = 0. 05  
(2-4) : n = 2. 75, y = 0. 05  
(2-5) : n = 3. 0, y = 0. 05

である。

### 【0041】

そして、X線回折測定の結果、上記図3に示すものと同様に、それぞれスピネル結晶の結晶構造であった。また、その粒子形態は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、上記図4に示すものと同様に、ほぼ立方形状である単分散微粒子であった。

### 【0042】

また、それぞれの粒子について、振動試料型磁力計（VSM）を用いて磁気測定を行った結果を図6に示す。すなわち、本実施例では、組成式（CoO）<sub>0.5</sub>（NiO）<sub>0.5-y</sub>（ZnO）<sub>y+n/2</sub>（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）で、共沈時のpH = 13.0、ZnO置換量であるyの値をy = 0.05に固定して、モル比n = Fe / (Co + Ni + Zn) の値を、2.0 ≤ n ≤ 3.0 に変化させて微粒子を生成し、これら粒子の飽和磁化、残留磁化、保磁力といった磁気特性を測定した。

#### 【0043】

すると、モル比n = Fe / (Co + Ni + Zn) の値が増加するにつれて、飽和磁化 $\sigma_s$ 、残留磁化 $\sigma_r$ は減少するものの、保磁力HcJは増加することがわかる。そして、特に、（2-3）の条件（n = 2.5、y = 0.05）で良好な値を示し、飽和磁化 $\sigma_s$ が $62.0 \times 10^{-6}$  [Wb · m / kg]、残留磁化 $\sigma_r$ が $36.6 \times 10^{-6}$  [Wb · m / kg]、保磁力HcJが372 [kA / m] の単相粒子であるスピネル型フェリ磁性部粒子であった。

#### 【0044】

##### （実施例3）

次に、実施例3では、共沈時のpH値を変化させて、磁性微粒子を生成した。まず、原料金属塩として、塩化二鉄六水塩、塩化コバルト六水塩、塩化ニッケル六水塩、塩化亜鉛を用い、これらそれをガラスピーカー中で純水に溶解して、

以下に示す（3-1）、（3-2）、（3-3）共に、0.25 [mol / l] のFe<sup>3+</sup>水溶液を200 [ml]、0.1 [mol / l] のCo<sup>2+</sup>水溶液を100 [ml]、0.1 [mol / l] のNi<sup>2+</sup>水溶液を90 [ml]、0.1 [mol / l] のZn<sup>2+</sup>水溶液を10 [ml]、をそれぞれ調整した。これら水溶液を用いて、pHメータと温度計を装備した容積が1リットルの耐熱性ピーカーに投入して、n (= Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2.5、の混合溶液400 [ml] を調合した。

#### 【0045】

その後、攪拌混合しながら、別に用意した濃度が3 [mol / l] の苛性ソーダ

ダ水溶液200乃至500 [m1] を投入して、金属塩混合水溶液から中和反応により、それぞれ600乃至900 [m1] の沈殿スラリーを生成した。このとき、以下に示すそれぞれ異なるpH値で共沈を行った。

#### 【0046】

(3-1) : pH = 12.7

(3-2) : pH = 13.0

(3-3) : pH = 13.3

次に、この沈殿スラリーを100℃の温度で120分間加熱して、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成した。この粒子は、デカンテーション法で24時間毎に5回水洗いを行った後、2号ろ紙でろ過して回収した。ろ過物は恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末を得た。

#### 【0047】

得られた黒色粉末は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{y+n/2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であって、すべてが、 $n = 2.5$ 、 $y = 0.05$  である。異なるのは、上述したように、共沈時のpH値である。

#### 【0048】

そして、X線回折測定の結果、上記図3に示すものと同様に、それぞれスピネル結晶の結晶構造であった。また、その粒子形態は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、上記図4に示すものと同様に、ほぼ立方形状である単分散微粒子であった。

#### 【0049】

また、それぞれの粒子について、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁気測定を以下に示すと、

(3-1) : 飽和磁化  $\sigma_s$  が  $62.3 \times 10^{-6}$  [Wb · m/kg]、残留磁化  $\sigma_r$  が  $32.4 \times 10^{-6}$  [Wb · m/kg]、保磁力  $H_{cJ}$  が  $179.5$  [kA/m]、

(3-2) : 飽和磁化  $\sigma_s$  が  $62.0 \times 10^{-6}$  [Wb · m/kg]、残留磁化  $\sigma_r$  が  $36.6 \times 10^{-6}$  [Wb · m/kg]、保磁力  $H_{cJ}$  が  $372.6$  [

$\text{k A/m}$  ] 、

(3-3) : 飽和磁化  $\sigma_s$  が  $62.8 \times 10^{-6}$  [Wb · m/k g] 、 残留磁化  $\sigma_r$  が  $37.0 \times 10^{-6}$  [Wb · m/k g] 、 保磁力  $H_c$  が  $372.9$  [ $\text{k A/m}$ ] 、

であった (図7参照)。

#### 【0050】

そして、pH値が、pH = 13.0、特に、pH = 13.3 にて生成した微粒子において、良好な特性を示した。

#### 【0051】

(実施例4)

次に、良好な特性が得られた微粒子を用いて磁気シートの作製を行った。磁気シートに用いた微粒子の組成は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.45}(\text{ZnO})_{0.05 \cdot 1.25}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であり ( $n = 2.5$ 、  $y = 0.05$ ) 、 共沈時のpH値は、pH = 13.0 である。また、磁気特性は、飽和磁化  $\sigma_s$  が  $62.0 \times 10^{-6}$  [Wb · m/k g] 、 残留磁化  $\sigma_r$  が  $36.6 \times 10^{-6}$  [Wb · m/k g] 、 保磁力  $H_c$  が  $372.6$  [ $\text{k A/m}$ ] 、 である。

#### 【0052】

続いて、磁性塗料作製条件を以下に示す。

(4-A1) 磁粉と混合溶液の重量比 (固形分 (磁粉+樹脂) 濃度を 25 wt % とした場合の磁粉と混合溶液の重量比)

磁粉 : 1

樹脂 (バインダー) と溶剤の混合溶液 : 4

ガラスビーズ (直径約 0.3 mm) : 8

(4-A2) 樹脂と溶剤の混合溶液の重量比

塩化ビニル系共重合樹脂 : 1

ヘクロヘキサン : 6.21

トルエン : 6.21

MEK : 2.59

(4-A3) 分散装置 : Speck 製ミキサー (Model 8000-D)

)

(4-A4) 分散時間：8時間

【0053】

また、磁性シートの作成方法を説明すると、上記条件にて作成した磁性塗料を、ドクターブレードを用いて厚さ $15\mu\text{m}$ のP E T フィルム上に均一に塗布直後に、 $0.8\text{MA}/\text{m}$  ( $10\text{kOe}$ ) の磁界中で配向させ、乾燥して磁性シートを作製した。

【0054】

そして、磁気特性の評価法は、以下の通りである。

(4-B1) 磁化曲線は、上述したV S Mを用いて測定した。

(4-B2) 磁気異方性定数 $K_1$ 及び $K_2$ は、T o r q u e m a g n e t o m e t e rを用いて測定したT o r q u e 曲線をフーリエ解析し、下記の式から決定した。

$$L = - (K_1/4 + K_2/64) \sin 2\theta - (3K_1/8 + K_2/16) \sin 4\theta + (3K_2/64) \sin 6\theta$$

ちなみに、上記式については以下の文献を参考にする。

参考文献：近角聰伸、他、「強磁性体の物理（下）」、裳華房、昭和59年、12章、p. 13

(4-B3) 磁気異方性磁界 $H_a$ は、T o r q u e m a g n e t o m e t e rを用いて測定した。ちなみに、その測定方法については、以下の文献を参考にする。

参考文献：I. S. Jacobs and F. E. Luborsky, J. Appl. Phys., vol. 28, pp467-473, 1957、D. M. Paige, S. R. Hoon, B. K. Tanner and K O' Grady, IEEE Trans. Magen., vol20, pp1852-1854, 1984.

【0055】

以上のようにして測定した磁気異方性について、図8乃至図9を参照して説明する。図8は、 $2.15\text{[MA}/\text{m}]$  の磁界中で測定した上記各スピネル微粒子のトルク曲線を示す。図9は、回転ヒステリシス損失を示す。

【0056】

図8に示すように、300KにおけるK<sub>1</sub>及びK<sub>2</sub>の値は、K<sub>1</sub>≈+6.7×10<sup>4</sup>J/cm<sup>3</sup>、K<sub>2</sub>≈-16.8×10<sup>4</sup>J/cm<sup>3</sup>であった。また、図9に示すように、縦軸に回転ヒステリシス損失に相当する値であるW<sub>r</sub>/J/sを、横軸に外部磁界Hを取り、回転ヒステリシス損失を評価した。この結果、異方性磁界H<sub>a</sub>は、約2.8[MA/m]が得られ、本発明であるスピネル型フェリ磁性微粒子粉を用いて作製した磁気シートは、高い磁気異方性を有することがわかる。

### 【0057】

また、図10には、上記組成の微粒子のヒステリシスループを示す。この図において、(1)は、組成式(CoO)<sub>0.5</sub>(NiO)<sub>0.45</sub>(ZnO)<sub>0.05·1.25</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)であり、pH=13.0で共沈を行ったものであり、(2)は、(CoO)<sub>0.5</sub>(NiO)<sub>0.5·1.125</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、pH=13.3のものである。すなわち、(1)は、本発明であるCo-Ni-Zn系スピネル型フェリ磁性微粒子のものであり、(2)は、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性微粒子のものである。この図を見ると、(2)は、強磁界になるにつれて、飽和磁化の値が飽和せずに上昇しており、これは超常磁性体が磁化しているためであると考えられる。従って、従来のCo-Ni系のスピネルフェライト(2)では、超常磁性体が含まれていることがわかる。これに対して、本実施例にて生成した(1)のCo-Ni-Zn系のスピネルフェライトは、強磁界において磁化がほぼ飽和しているため、超常磁性体のほとんどない微粒子であることがわかる。

### 【0058】

以上をまとめると、本実施形態においては、組成式(CoO)<sub>x</sub>(NiO)<sub>y</sub>·2/n(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で表されるCo-Ni系スピネル系フェリ磁性微粒子のNiOの一部をZnOで置換して、上述した組成のCo-Ni-Zn系スピネル系フェリ磁性微粒子を生成することにより、保磁力はB<sub>a</sub>フェライトの約1.6倍もあり、飽和磁化に関しては、従来のCo-Niフェライト微粒子の飽和磁化よりも21%増加し、磁気特性の優れた磁性材料と言える。

### 【0059】

## 〈第2の実施形態〉

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。本実施形態におけるスピネル型フェリ磁性微粒子は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_{x+n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、 $\text{Fe}$  と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < x \leq 0.5$  である。

## 【0060】

すなわち、上述した第1の実施形態では、従来の  $\text{Co}-\text{Ni}$  系スピネル型フェリ磁性微粒子の  $\text{NiO}$  の一部又は全部を  $\text{ZnO}$  に置換したスピネル型フェリ磁性微粒子について説明したが、本実施形態では、 $\text{CoO}$  の一部又は全部を  $\text{ZnO}$  に置換する、というものである。

## 【0061】

そして、その生成方法は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_{x+n/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、 $x$  の値を、 $0 < x \leq 0.5$  に、 $\text{Fe}$  と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、pH値を  $12.7 \leq \text{pH} \leq 13.3$  に設定して共沈を行う。なお、上記工程の詳細は、上述した第1の実施形態と同様であるので、その詳細については省略する。

## 【0062】

このような組成であっても、上記同様に、飽和磁化、残留磁化が向上し、超常磁性体のない、良好な磁気特性を有するスピネル型フェリ磁性微粒子を得ることができる。

## 【0063】

## 〈第3の実施形態〉

次に、本発明の第3の実施形態について説明する。本実施形態におけるスピネ

ル型フェリ磁性微粒子は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{x+y+n/2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 < x+y \leq 0.5$ 、である。

#### 【0064】

すなわち、上述した第1、あるいは第2の実施形態では、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性微粒子のNiO、あるいは、CoOのいずれか一方の一部又は全部をZnOに置換したスピネル型フェリ磁性微粒子について説明したが、本実施形態では、CoO及びNiOの両方の一部をZnOに置換する、というものである。

#### 【0065】

そして、その生成方法は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{x+y+n/2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、 $x$ 、 $y$ の値を、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $0 < x+y \leq 0.5$  に、Feと  $(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させる工程と、共沈物を、ろ過して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、pH値を  $12.7 \leq \text{pH} \leq 13.3$  に設定して共沈を行う。なお、上記工程の詳細は、上述した第1の実施形態と同様であるので、その詳細については省略する。

#### 【0066】

このような組成であっても、上記同様に、飽和磁化、残留磁化が向上し、超常磁性体のない、良好な磁気特性を有するスピネル型フェリ磁性微粒子を得ることができる。

#### 【0067】

##### 【発明の効果】

本発明は、以上のように構成され機能するので、これによると、組成式  $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{y+n/2}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  で、モル

比  $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$  の値を  $2.0 < n < 3.0$  で、  $ZnO$  置換量である  $y$  の値を、  $0 < y \leq 0.5$  に変化させて粒子を生成することにより、高保磁力を維持しつつ、飽和磁化、残留磁化が増加するという従来にない優れた効果を有する。また、微粒子中に超常磁性微粒子を含有しない、良好な磁性微粒子を得ることができる。

### 【0068】

さらに、組成式  $(CoO)_{0.5-x}(NiO)_{0.5}(ZnO)_{x+n/2}(Fe_2O_3)$  において、モル比  $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$  の値を、  $2.0 < n < 3.0$ 、  $0 < x \leq 0.5$ 、にしてもよく、組成式  $(CoO)_{0.5-x}(NiO)_{0.5-y}(ZnO)_{x+y+n/2}(Fe_2O_3)$  において、モル比  $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$  の値を、  $2.0 < n < 3.0$ 、  $x \geq 0$ 、  $y \geq 0$ 、  $0 < x+y \leq 0.5$ 、にしても、高保磁力を維持しつつ、飽和磁化、残留磁化が増加するという従来にない優れた効果を有する。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の第1の実施形態におけるスピネル型磁性フェリ微粒子の生成方法を示すフローチャートである。

#### 【図2】

第1の実施形態における各実施例で作製するスピネル型フェリ磁性微粒子の構造の一覧を示す図である。

#### 【図3】

実施例1における生成粒子のX線回折パターンを示した図である。

#### 【図4】

実施例1における生成粒子の電子顕微鏡TEM写真の図である。

#### 【図5】

実施例1における生成粒子の磁気特性を示す図であり、具体的には、組成式  $(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.5-y}(ZnO)_{y+n/2}(Fe_2O_3)$  で、モル比  $n = Fe / (Co + Ni + Zn)$  の値を  $n = 2.5$ 、  $y$  の値を、  $0 \leq y \leq 0.5$  に変化させて生成した粒子の飽和磁化、残留磁化、保磁力を示す図である

## 【図6】

実施例2における生成粒子の磁気特性を示す図であり、具体的には、組成式(  
 $\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_y \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ )で、  
 $y$ の値を、 $y=0.05$ に固定し、モル比 $n=\text{Fe}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$ の値  
を $2.0 \leq n \leq 3.0$ に変化させて生成した粒子の飽和磁化、残留磁化、保磁力  
を示す図である。

## 【図7】

実施例3における生成粒子の磁気特性の一覧を示す図である。

## 【図8】

実施例4で作製した磁気シートのトルク曲線を示す図である。

## 【図9】

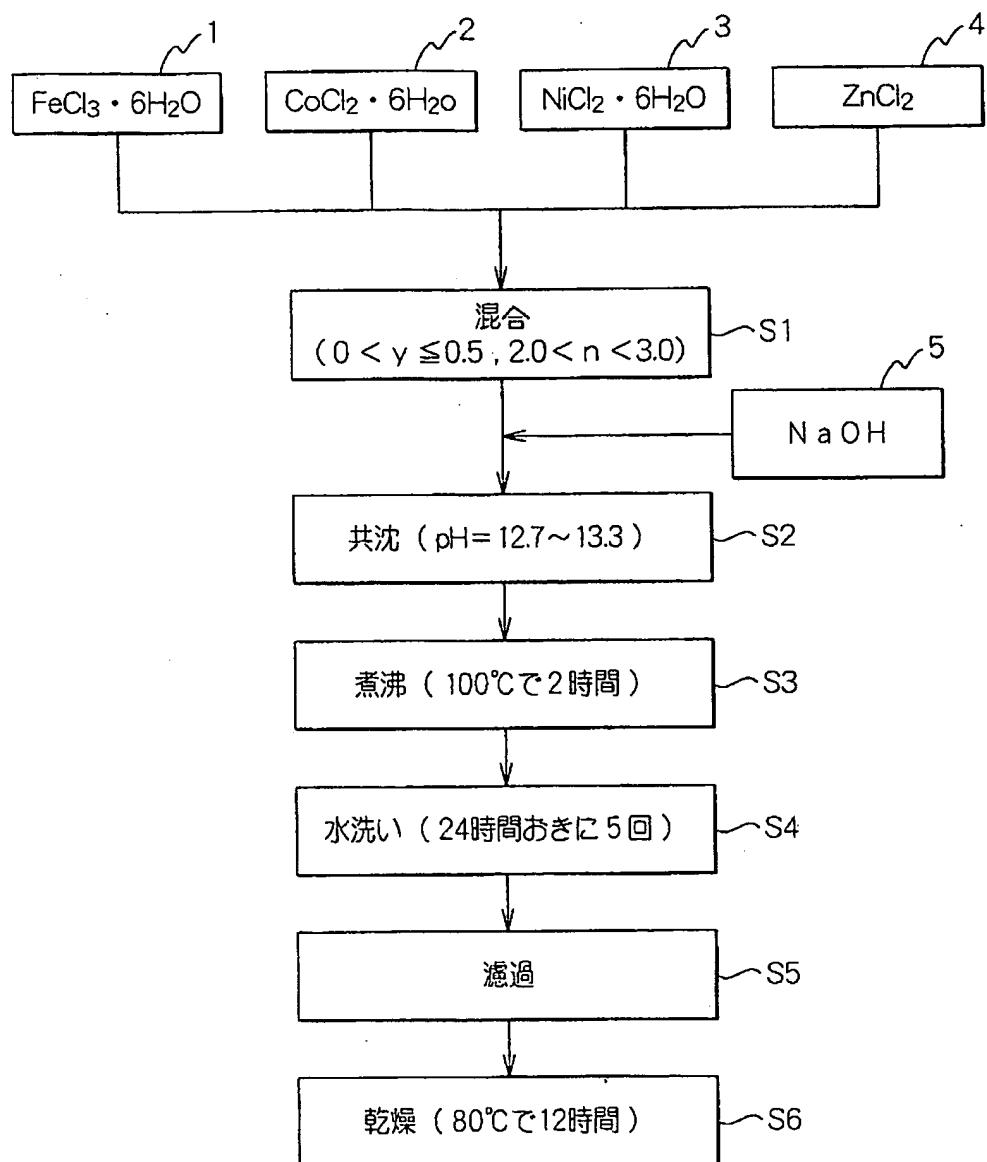
実施例4で作製した磁気シートの外部磁界に対する回転ヒステリシス損失の変  
化を示す図である。

## 【図10】

実施例4で作製した磁気シート( $\text{Co-Ni-Zn}$ 系スピネルフェライト)と  
、従来の $\text{Co-Ni}$ 系スピネルフェライトとのヒステリシスループを示す図であ  
る。

【書類名】 図面

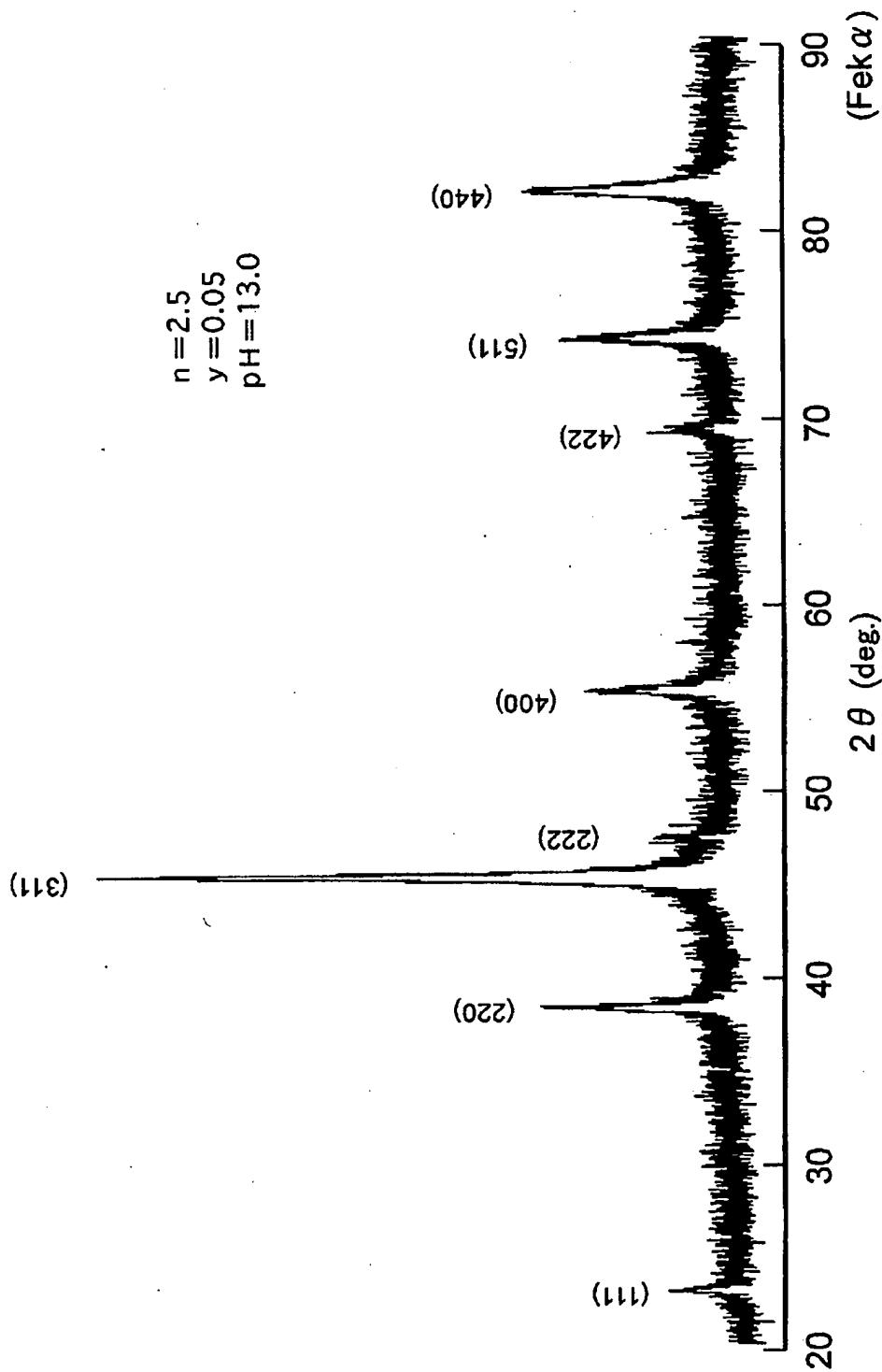
【図1】



【図2】

スピネル型フェリ磁性粒子の構造								
実施例	Fe <sup>3+</sup> の濃度 [mol/l]	Fe <sup>3+</sup> 水溶液の量 [ml]	Co <sup>2+</sup> の濃度 [mol/l]	Co <sup>2+</sup> 水溶液の量 [ml]	Ni <sup>2+</sup> の濃度 [mol/l]	Ni <sup>2+</sup> 水溶液の量 [ml]	Zn <sup>2+</sup> の濃度 [mol/l]	Zn <sup>2+</sup> 水溶液の量 [ml]
1-1	0.25	200	0.1	100	0.1	100	0.1	0
1-2	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
1-3	0.25	200	0.1	100	0.1	40	0.1	60
2-1	0.2	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
2-2	0.225	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
2-3	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
2-4	0.275	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
2-5	0.3	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
3-1	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
3-2	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10
3-3	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10

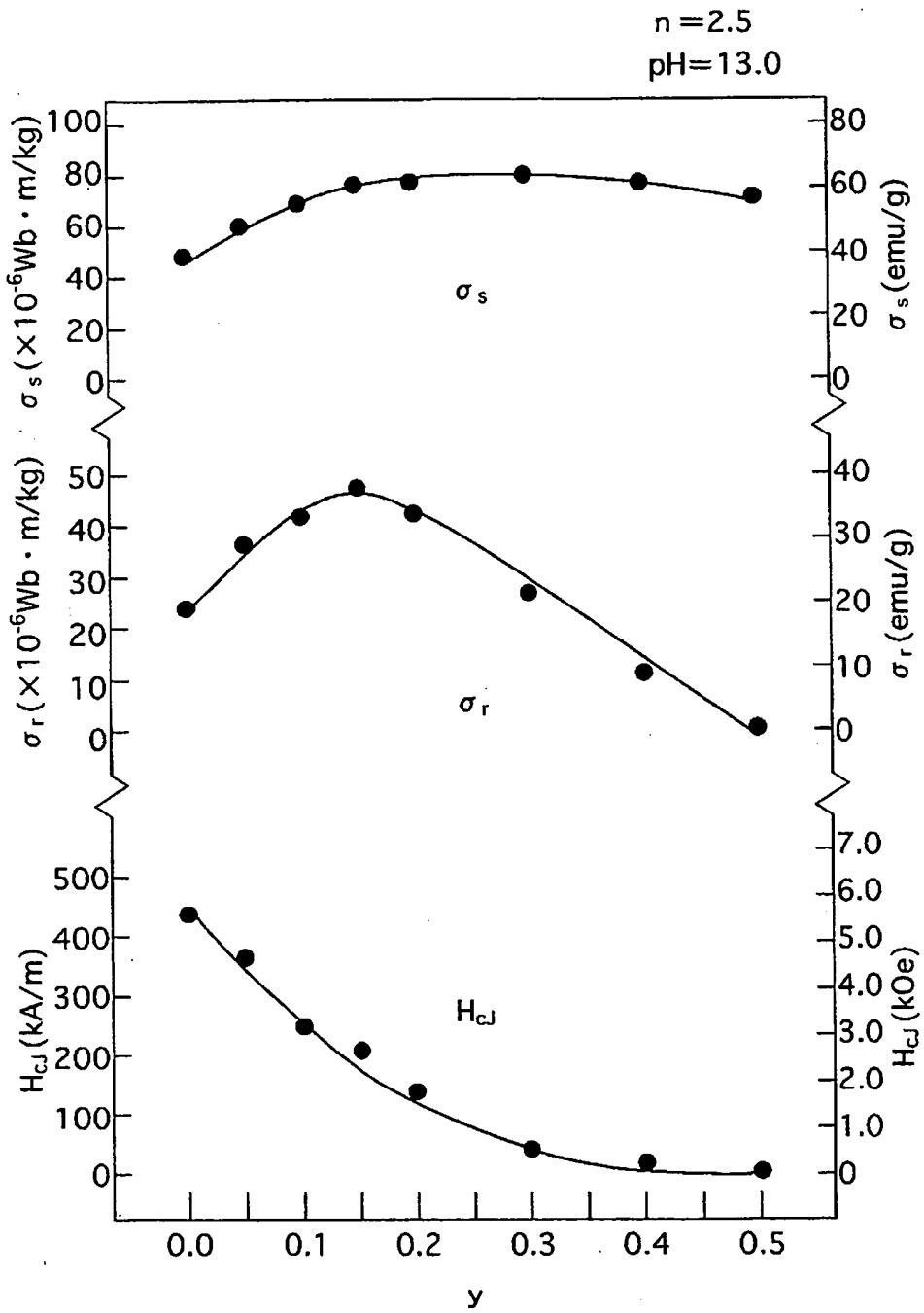
【図3】



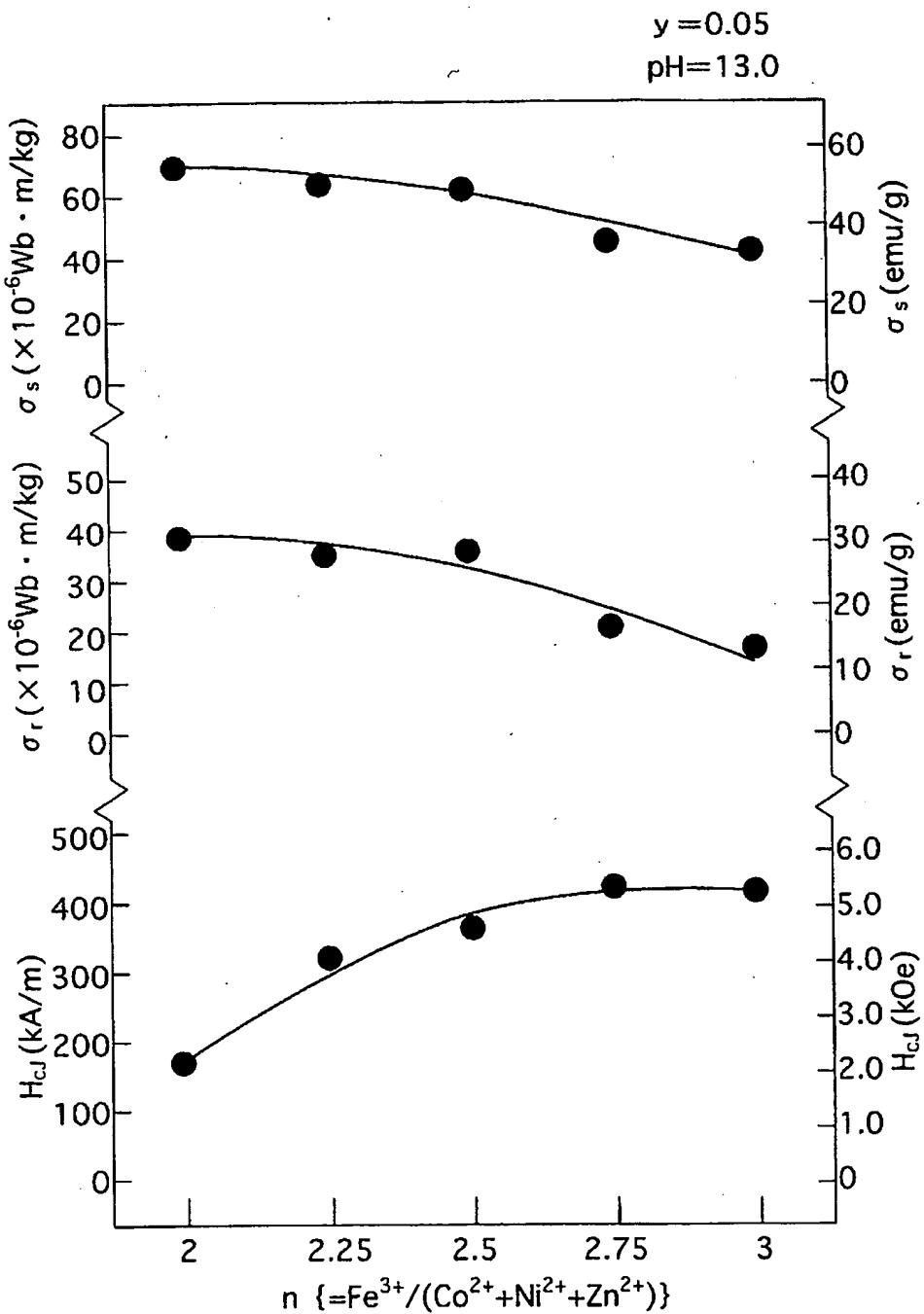
【図4】



【図5】



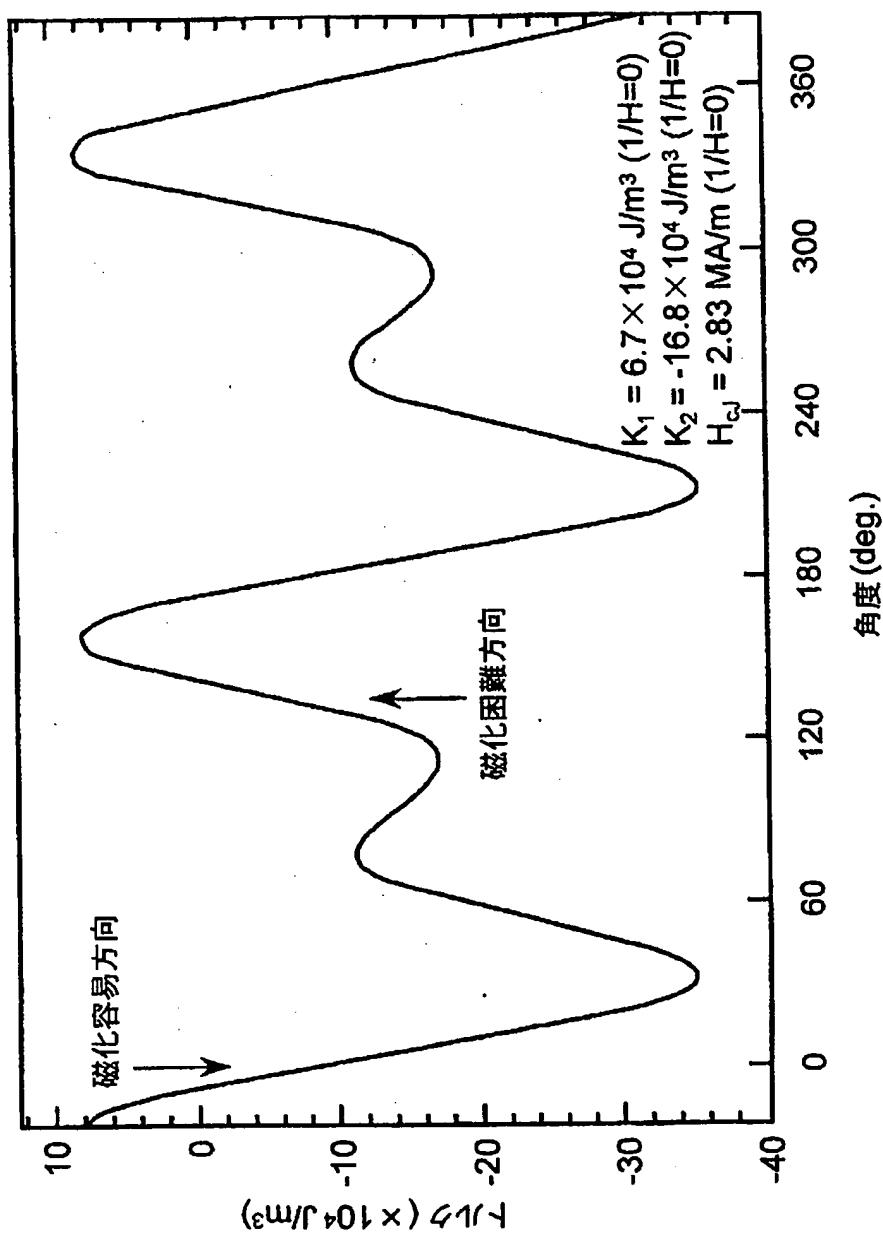
【図6】



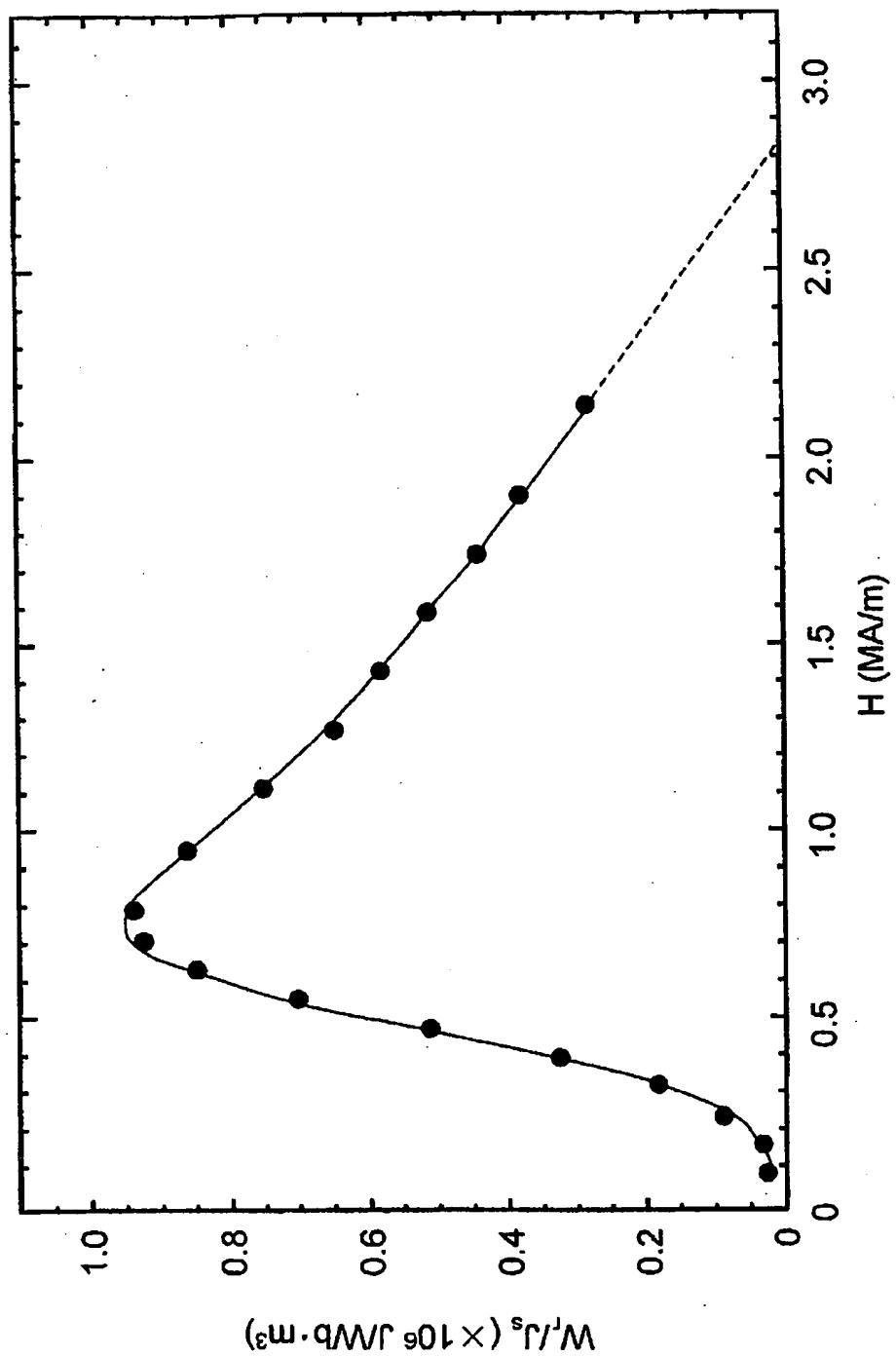
【図7】

実施例	沈殿スラリーのpH値(pH)	飽和磁化 $\sigma_s$ (W·bm/kg)	残留磁化 $\sigma_r$ (W·bm/kg)	保磁力HcJ(kA/m)
3-1	12.7	$62.3 \times 10^{-6}$	$32.4 \times 10^{-6}$	179.5
3-2	13.0	$62.0 \times 10^{-6}$	$36.6 \times 10^{-6}$	372.6
3-3	13.3	$62.8 \times 10^{-6}$	$37.0 \times 10^{-6}$	372.9

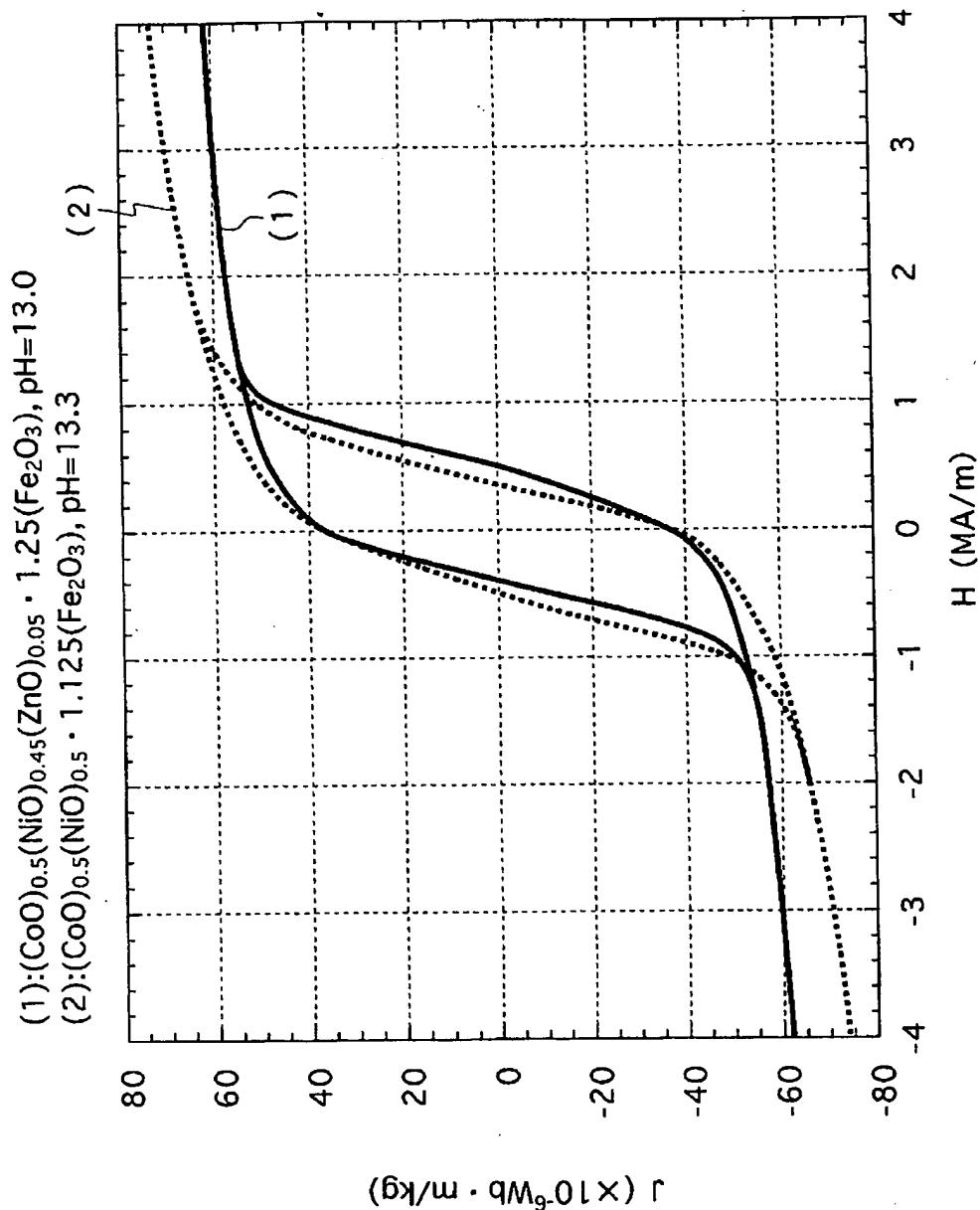
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高保磁力を維持しつつ、飽和磁化及び残留磁化の高い磁性材料を提供すること。

【解決手段】 組成式  $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_y \cdot n/2$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )において、Feと(Co+Ni)とのモル比である  $n = \text{Fe}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < y \leq 0.5$  である。

【選択図】 図5

特願2003-129274

出願人履歴情報

識別番号 [801000027]

1. 変更年月日 2001年 4月25日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台1-1  
氏 名 学校法人明治大学